

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. И. УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

На правах рукописи

ШУМИЛОВА ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В
СИСТЕМЕ – ТИОАМИД, КАРБОНИЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ,
ИОН МЕТАЛЛА (Ni(II), Cu(II))**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2004

Работа выполнена на кафедре органической химии Казанского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор **Г.А. Чмутова**

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор **О.В. Михайлов**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **В.К. Половняк**

кандидат химических наук, старший научный
сотрудник **С.В. Борисоглебский**

Ведущая организация: Институт органической и физической химии
имени А.Е. Арбузова Казанского Научного Центра
Российской Академии Наук

Защита диссертации состоится 2004 года в часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 Казанского государственного университета по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Казанский государственный университет, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан 2004 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А. Г. Зазыбин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из перспективных направлений современной координационной, металлоорганической и супрамолекулярной химии является использование органических соединений и образуемых ими металлокомплексов *d*- и *f*-элементов в т.н. темплатных реакциях, при которых лиганды создаются в реакционной системе в результате физико-химических процессов, протекающих во внутренней координационной сфере. Большинство изученных к настоящему времени реакций темплатного синтеза относится к т.н. конденсации Шиффа, в результате которой в щелочной среде из альдегидов или кетонов и первичных аминов образуются азометины. К числу наиболее распространенных «конструкционных блоков» при темплатном синтезе (т.н. лигсонов) относятся карбонильные соединения и вещества, содержащие NH_2 -группировку атомов в качестве функциональной группы, прежде всего N,S-содержащие органические соединения, способные образовывать химические связи за счет координации к комплексообразователю как атомов азота, так и серы. В темплатных процессах с участием подобных лигсонов становится возможным образование макроциклических лигандов и металлохелатов, которые могут отличаться друг от друга по набору донорных центров, размеру макроцикла, количеству заместителей в лиганде и др. Свойства этих соединений зачастую уникальны, и значимость их для теоретической и прикладной координационной химии, а также химии гетероциклических соединений не вызывает сомнений.

Особенно актуальным представляется изучение систем ион металла- (N,S)- лигсон- (O)-лигсон с иммобилизацией металлокомплексов, где процесс комплексообразования протекает в условиях, когда один из компонентов реакции с той или иной степенью жесткости зафиксирован в полимерном массиве. Использование для этой цели таких организующих систем, как биополимер-иммобилизованные матричные имплантаты, позволяет получать координационные соединения, которые не удастся зафиксировать при проведении реакции в растворе или твердой фазе. Актуальным следует считать и привлечение для характеристики реакций темплатного синтеза и структуры образующихся комплексов квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности.

Цель работы. 1) Выявление возможностей темплатного синтеза в тройных системах ион M(II) ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$)- N,S- содержащий лигандный синтон (дитиооксамид, дитиомалонамид, тиокарбогидразид, 4-амино-5-оксо-3-тиооксо-6-фенил-1,2,4-триазин

или 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазол) - карбонилсодержащий лигандный синтон (формальдегид, ацетон или диацетил) в этанольных растворах и в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных системах;

2) характеристика структуры и устойчивости образующихся комплексов на экспериментальном и теоретическом (квантовохимическом) уровнях;

3) квантовохимическое изучение термодинамики процесса конденсации «двойных» металлокомплексов с карбонильными соединениями при варьировании структуры лигсонов, а также природы и спинового состояния иона металла.

Научная новизна. Впервые в растворах и в желатин-иммобилизованных матрицах исследованы процессы темплатного синтеза с участием ионов металла (Ni(II), Cu(II)) и вышеуказанных лигсонов. Показано, что сама возможность реализации темплатного синтеза в этих системах и ее результат зависит как от природы N,S-содержащих и карбонильного соединений, так и от условий проведения реакции.

Впервые в рамках квантовохимических расчетов методом DFT охарактеризована структура комплексов, образующихся в ходе процессов темплатного синтеза в системах ион металла – N,S-содержащий лигсон – карбонильное соединение; оценены относительная стабильность комплексов и значения свободной энергии стадии конденсации лигсонов с координированными аминогруппами и карбонильных соединений.

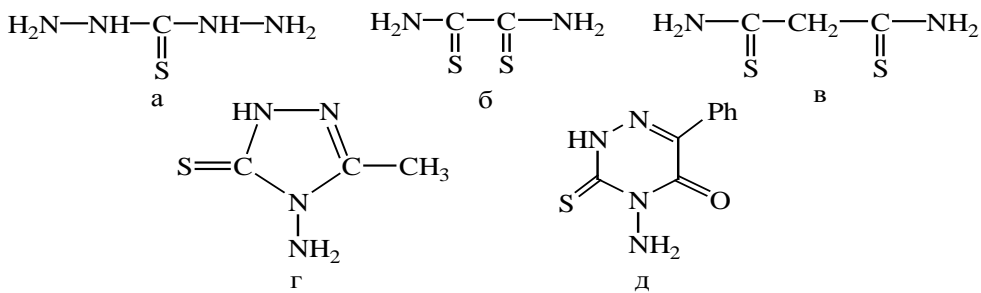
Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы при планировании и проведении темплатных синтезов различных тиамидов и карбонильных соединений, индивидуализации комплексов и характеристики их структур.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях, опубликованных в зарубежных научных журналах, а также в тезисах 7 докладов международных, всероссийских и региональных конференций, в том числе: III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001), V Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2002), IV Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера-, и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV) (Санкт-Петербург, 2002), XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003), Итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2003).

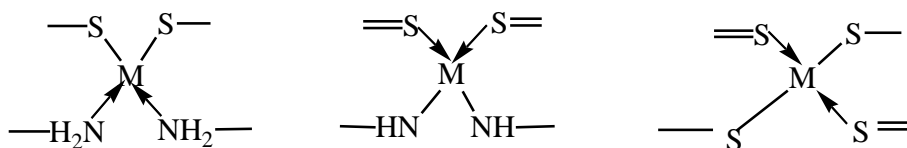
Структура работы. Работа изложена на 167 страницах, содержит 7 таблиц, 22 рисунка, список литературы включает 100 ссылок. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. В *первой главе* проведен анализ литературных данных по темплатному синтезу с участием лигсонов, структурно близких к изучаемым нами, полученных как в растворе, так и в желатин-иммобилизованных матрицах. *Вторая глава* посвящена характеристике процессов темплатного синтеза, протекающего в растворах и в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матрицах в исследуемых системах с участием ациклических тιοамидных лигандов. Обсуждена структура продуктов этих реакций, изученная методами ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрии. В *третьей главе* рассмотрены реакции в системах ион металла – циклический тιοамид – карбонильное соединение. В *четвертой главе* представлены результаты квантовохимических расчетов, относящихся к изучаемым в работе процессам темплатного синтеза. *Пятая глава* содержит описание методики и ключевых деталей проведенных экспериментов. В Приложении представлены спектральные и расчетные данные, не вошедшие в основной текст диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ литературы последних лет показал, что N,S-донорные соединения благодаря специфике их состава и структуры с успехом могут быть использованы как в реакциях комплексообразования, так и в реакциях темплатного синтеза, протекающих в различных растворах. Для реализации же темплатного синтеза в условиях иммобилизации иона металла из большого числа N,S-содержащих лигсонов к моменту начала наших исследований привлекались лишь дитиооксамид и тиосемикарбазид. В связи с этим нами были рассмотрены процессы темплатного синтеза как в растворе, так и в условиях иммобилизации иона металла (Ni(II), Cu(II)) с другими N,S-донорными лигсонами и карбонильными соединениями. В качестве N,S-лигсонов были взяты тиокарбогидразид (а), дитиооксамид (б), дитиомалонамид (в), производные тиокарбогидразида с жесткофиксированным структурным фрагментом N-N-C(S)-N-N: 3-метил-4-амино-5-тиооксо-1,2,4-триазол (г) и 4-амино-4,5-дегидро-5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-1,2,4-триазин (д) и карбонильные соединения: формальдегид, ацетон и диацетил.



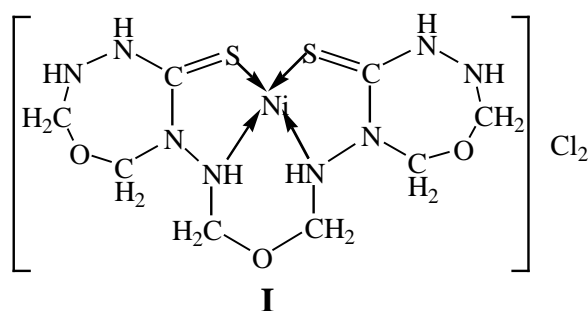
При выборе N,S-лигсонов принималась во внимание возможность реализации разных типов координации образующихся в ходе темплатного синтеза лигандов к комплексообразователю М:



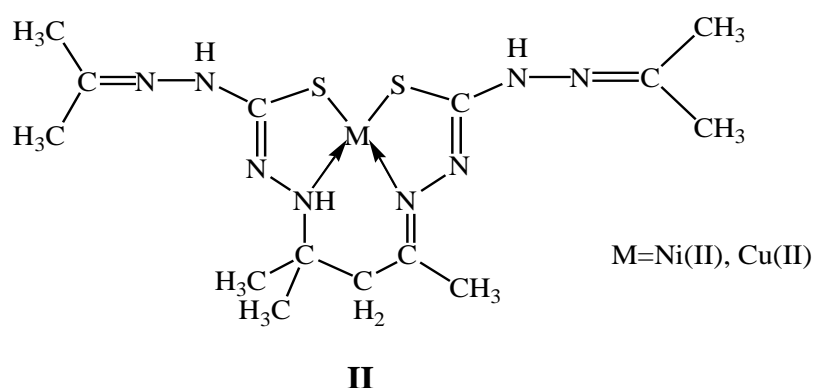
а также возможность шиффовой конденсации с участием координированных и свободных NH_2 -групп. Химическая природа полученных нами соединений устанавливалась по данным элементного анализа, масс-спектрометрии MALDI TOF, ИК-, ЭПР-спектроскопии и в отдельных случаях ЯМР ^1H -спектроскопии.

I. Реакции с участием тиокарбогидразида

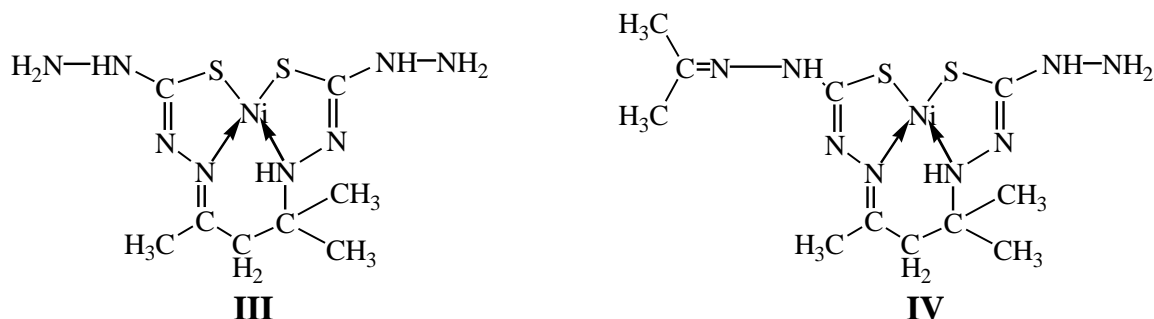
Взаимодействием между хлоридом Ni(II), **тиокарбогидразидом** и **формальдегидом** было получено макроциклическое координационное соединение никеля(II). Наблюдаемое в ИК- спектре продукта реакции характерное смещение полос, связанное с валентными колебаниями NH₂ и C=S фрагментов, показывает, что этот лиганд координируется к иону металла по атомам серы и азота. Полоса ν(CS) смещается от 760 см⁻¹ в спектре тиокарбогидразида до 720 см⁻¹ в комплексе, полоса δ(NH)+ν(CN) - от 1600 см⁻¹ до 1560 см⁻¹. Появление полосы в области 1230-1240 см⁻¹, соответствующей скелетным колебаниям фрагмента C-O-C, говорит об образовании формальдегидом группировки CH₂-O-CH₂. В масс-спектре MALDI данного соединения зафиксирован пик молекулярного иона M⁺=470. Совокупность всех этих фактов позволяет предположить образование соединения **I** следующего строения:



Иначе протекает взаимодействие **тиокарбогидразида** и **ацетона** с хлоридами Cu(II) и Ni(II). На основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии можно сделать заключение, что в системах M(II) - **тиокарбогидразид-ацетон** образуется соединения **II** следующего строения:



В масс-спектре MALDI соединения, образующегося в системе Cu(II)- **тиокарбогидразид-ацетон**, имеется лишь один пик молекулярного иона с $M/z^+=430$. Данные ЭПР-спектроскопии ($g_{\parallel}=2,24$, $g_{\perp}=2,03$, $\langle g \rangle=2,10$), равно как и данные ИК-спектроскопии, свидетельствуют об N_2S_2 -окружении центрального атома меди(II). При замене Cu(II) на Ni(II) в масс-спектре продукта реакции отмечаются три сигнала с $M/z^+=349$ (**III**), 389 (**IV**) и 429 (**II**), что позволяет предположить образование наряду с **II** еще двух соединений - **III** и **IV**:



В результате взаимодействия хлоридов Ni(II) и Cu(II), **тиокарбогидразида** и **диацетила** в этанольном растворе также образуются макроциклические координационные соединения этих металлов. В масс-спектрах MALDI комплексов никеля(II) и меди(II)

зафиксированы пики молекулярных ионов с $M/z^+=454$ и $M/z^+=459$ соответственно. Наблюдаемое в ИК-спектрах этих соединений смещение полосы $\nu(\text{CS})$ на $40\text{--}50\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область, отсутствие полосы $\nu(\text{NH}_2)$ и появление полосы $\nu(\text{CO})$ в области $1690\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ указывает на образование соединений **V**. Данные ЭПР-спектроскопии комплекса меди(II) ($g_{\parallel}=2,22$, $g_{\perp}=2,03$, $\langle g \rangle=2,09$) типичны для хелатов Cu(II) с планарным N_2S_2 -окружением. Спектр комплекса в ДМФА представляет собой квартет квинте-тов: квартет от СТВ с ядрами $^{63,65}\text{Cu}$ со спином $I=3/2$ ($a_{\text{Cu}}=89\text{ мТ}$) и квинтет с соотношением $1:2:3:2:1$ от взаимодействия с двумя эквивалентными атомами азота с $I=1$, $a_{\text{N}}=16\text{ мТ}$, $g_{\text{iso}}=2.063$ (рис. 1).

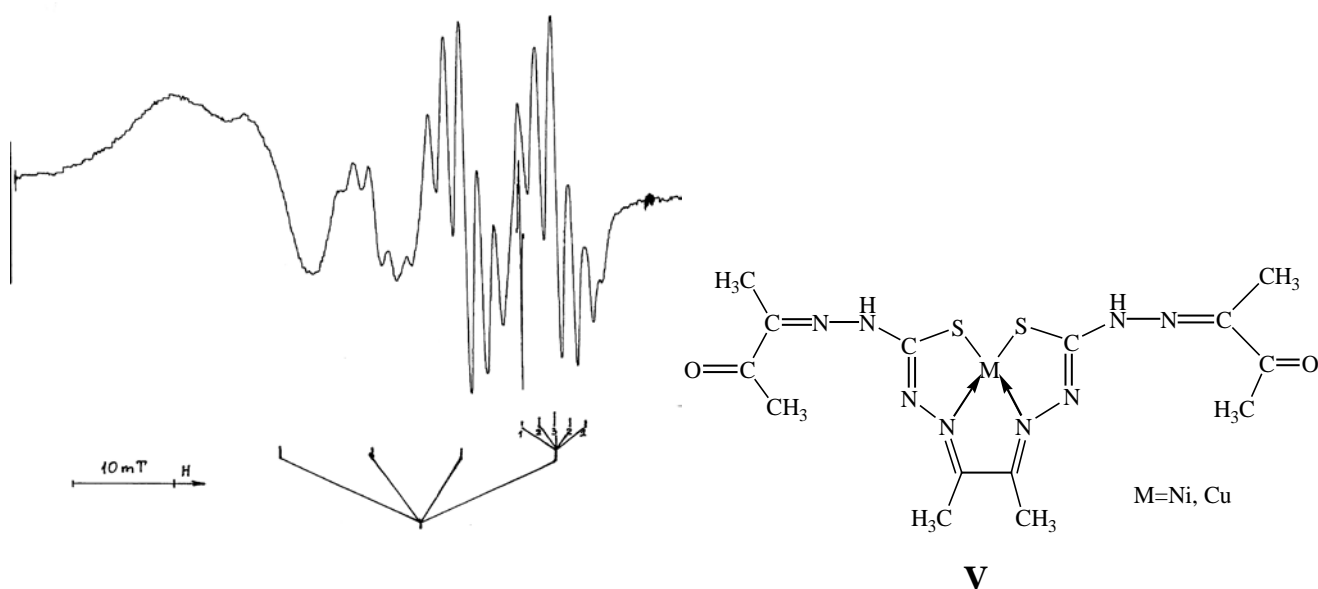
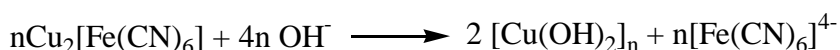
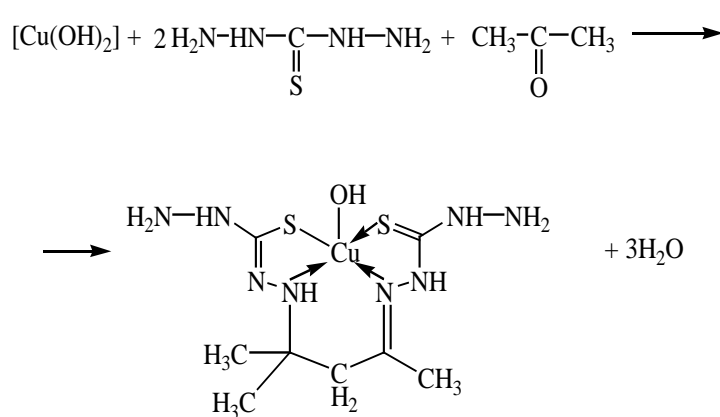


Рис 1. ЭПР-спектр соединения, полученного при комплексообразовании в системе Cu(II) – тиокарбогидразид – диацетил (раствор ДМФА, $C = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 343\text{ К}$).

При попытке реализации темплатного синтеза в этих же системах с участием тиокарбогидразида в Ni(II) - и Cu(II) -гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матрицах (**ЖИМ**), в случае $\text{Ni}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ -ЖИМ не было зафиксировано образования каких-либо «темплатных» продуктов. Для системы Cu(II) - тиокарбогидразид- ацетон в $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ -ЖИМ было получено темно-коричневое соединение **VI**, образующееся, вероятно, по следующей схеме:





VI

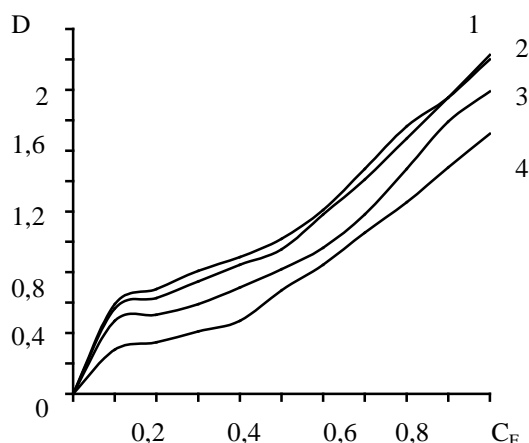
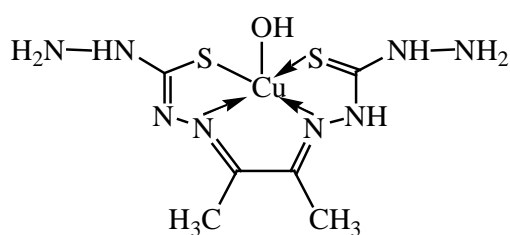


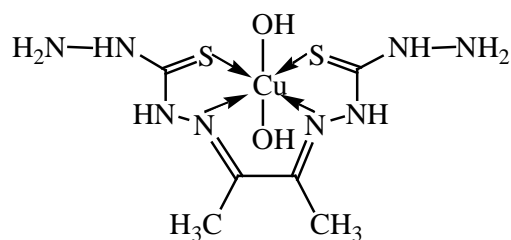
Рис.2. Кривые $D = f(C_L^0, C_F, t)$ в системе Cu(II)– тиокарбогидразид- ацетон в координатном разрезе [C_F – переменные, C_L^0 – const, t – варьируемое], при соотношении тиокарбогидразид: ацетон = 1:2, концентрации $C_L^0 = 3.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в) при $t = 1$ мин (кривая 1), $t = 2$ мин (кривая 2), $t = 4$ мин (кривая 3), $t = 10$ мин (кривая 4).

На основании результатов анализа кинетических кривых $D = f(C_L^0, C_F, t)$ (D – оптическая плотность матрицы, C_F – концентрация $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в матрице, моль/дм³, C_L^0 – концентрация тиокарбогидразида в растворе, моль/л, t – продолжительность процесса, мин) (рис. 2) был сделан вывод о том, что вначале образуется полимерный гидроксид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, и лишь затем – металлокомплекс. Вначале на графике наблюдается небольшой рост, затем спад и снова увеличение значений оптических плотностей.

При разрушении полимерных слоев $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ЖИМ, обработанной водно-щелочным раствором, содержащим тиокарбогидразид и диацетил, были выделены два продукта VII и VIII:



VII



VIII

Указанный состав и строение этих соединений находятся в согласии с данными их элементного анализа, ИК-, ЭПР- и масс-спектроскопическими характеристиками.

II. Реакции с участием дитиооксамида

Попытки осуществления реакций темплатного синтеза с участием дитиооксамида и карбонильного соединения – *формальдегида, ацетона, диацетила* в присутствии ионов Ni(II) и Cu(II) в этанольных растворах привели лишь к образованию комплексов

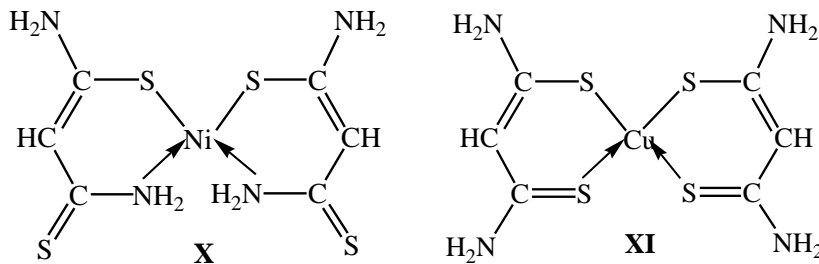
коричневого цвета общей формулы IX:



сообразовании в $M_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ и в случае остальных двух указанных О- лигсонов.

III. Реакции с участием дитиомалонамида

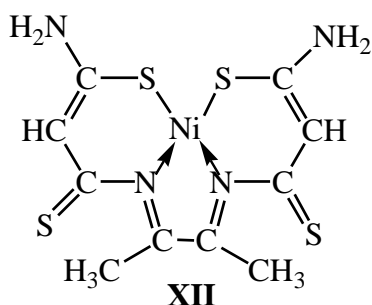
Cu(II) с S,S-координацией этого же лиганда **XI**:



¹ в низкочастотную область и уменьшена по интенсивности по сравнению с таковой для самого дитиомалонамида, а полоса $\nu(\text{C-N})$ смещается до 1520 см^{-1} . Подобное увеличение

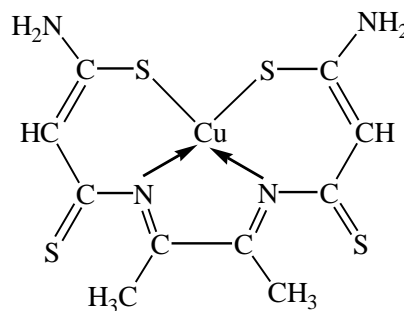
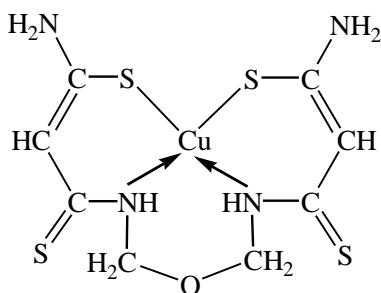
$\nu(\text{CN})$ и уменьшение $\nu(\text{CS})$ показывает, что в комплексе Cu(II) дитиомалонамид имеет (S,S)-координацию к комплексообразователю. ЭПР-спектры комплексов Cu(II) ($g_{\parallel}=2,23$, $g_{\perp}=2,06$, $\langle g \rangle=2,12$, расщепление на ядрах N отсутствует) находятся в согласии с предложенной S_4 - структурой координационного узла.

В системе Ni(II) - дитиомалонамид- *диацетил* при комплексообразовании в этанольном растворе реализуется темплатный синтез с образованием соединения **XII**. В спектре ^1H ЯМР этого соединения зафиксированы сигналы протонов CH_3 -групп при 2,09 м.д. (с.), протонов CH при 5,62 м.д. (с.), и протонов NH при 7,23 м.д., что подтверждает вхождение молекулы диацетила в структуру полученного соединения.



При попытках проведения реакции в желатиниммобилизованных матрицах было установлено, что в $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ЖИМ темплатный процесс с участием дитиомалонамида не реализуется. При разрушении же полимерных слоев $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ЖИМ, обработанных водно-щелочным раствором, содержащим дитиомалонамид и

формальдегид, а также дитиомалонамид и *диацетил*, из них были выделены соединения **XIII** и **XIV** соответственно, являющиеся продуктами темплатных реакций:

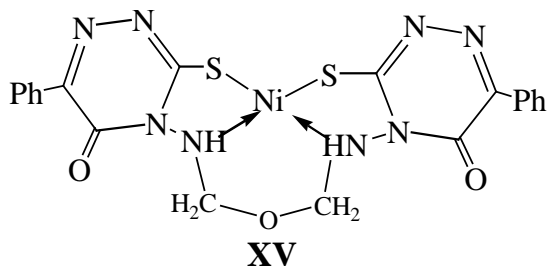


Интересно в этой связи отметить, что для системы Ni(II) - дитиомалонамид- *диацетил* темплатный синтез имеет место в этанольном растворе, но не наблюдается в $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ЖИМ, тогда как в системе Cu(II) - дитиомалонамид- *диацетил*, напротив, темплатный синтез в этанольном растворе не отмечается, но имеет место в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ЖИМ.

IV.1 Темплатный синтез с участием 4-амино-5-оксо-3-тиооксо-6-фенил-1,2,4-триазина

Еще один макроциклический комплекс Ni(II) был получен в результате темплатного превращения с использованием NiCl_2 , 4-амино-5-оксо-3-тиооксо-6-фенил-1,2,4-

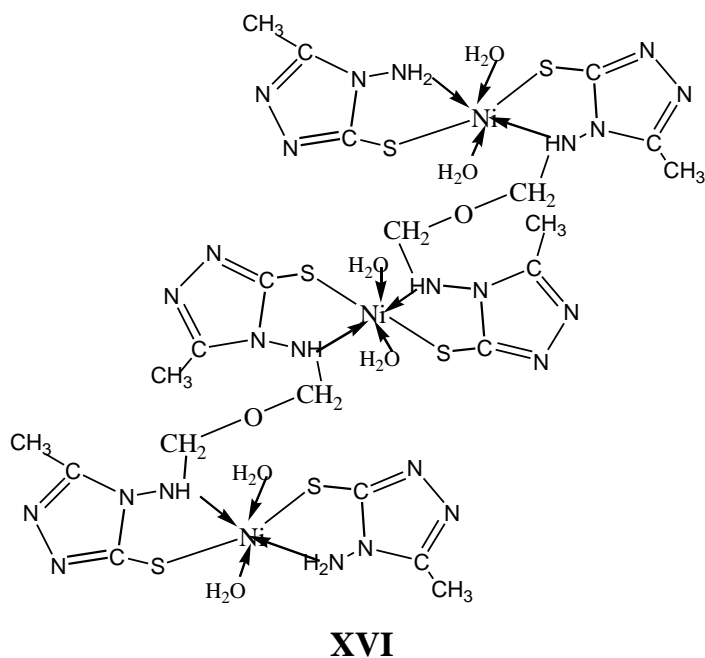
триазины и *формальдегида* в этанольном растворе. На основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии ($M/z^+=538$), ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии, для данного соединения нами была предложена структура **XV**. Судя по всему, темплатный процесс в



аналогичных условиях имеет место и при взаимодействии CuCl_2 с 4-амино-5-оксо-3-тиооксо-6-фенил-1,2,4-триазином и формальдегидом, однако идентифицировать природу образовавшегося продукта реакции нам пока не удалось.

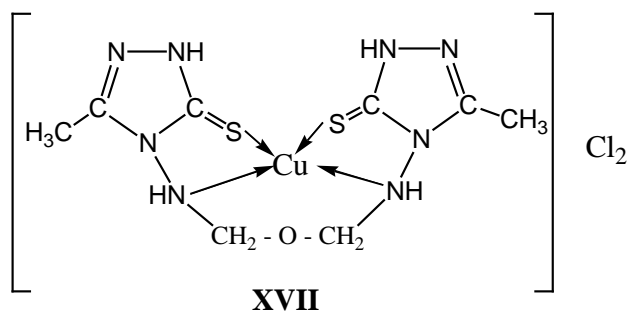
IV.2 Комплексообразование в системе ион металла (M(II)) - 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазол – формальдегид

Согласно данным элементного анализа и масс-спектропии, при взаимодействии хлорида Ni(II) с 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазолом и *формальдегидом* в этанольной среде образуется координационное соединение **XVI** олигомерного типа



процесс образования которого, как нетрудно заметить, не является темплатным синтезом. В этих же самых условиях в системе Cu(II) - 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазол- *формальдегид* возникает продукт, в масс-спектре MALDI TOF которого имеется один пик молекулярного иона $M/z^+=400$. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о S,N-координации лиганда ($\nu(\text{CS})$ смещается до 864 cm^{-1} от 744 cm^{-1} в спектре лиганда) и образовании фрагмента $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ($\nu(\text{C-O-C})$ 1165 cm^{-1}). На основании этих

данных можно утверждать, что в данной системе темплатный синтез реализуется; в ходе его образуется макроциклический комплекс **XVII**.



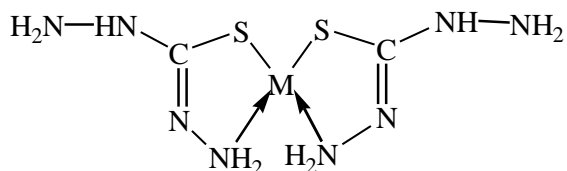
Попытки осуществить темплатный синтез в этанольном растворе в системах $M(II)$ - **4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазол-ацетон** оказались безуспешными.

V. Квантовохимическое изучение структуры комплексов

Для подтверждения структур полученных в изучаемых нами бинарных и тройных системах комплексов и оценки выгодности (невыгодности) темплатного синтеза в них нами были проведены квантовохимические расчеты лигсонов и образующихся на их основе комплексов методом DFT (программа «Priroda», функционал PBE) с полной оптимизацией геометрии.

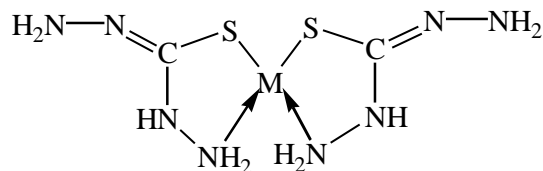
Расчеты геометрии ациклического (тиокарбогидразида) и циклического (4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазола) лигсонов показали хорошее согласие с данными РСА этих соединений и позволили рассматривать расчетные данные для других лигсонов как достаточно надежные. Эффективные отрицательные заряды на атомах серы в наиболее устойчивых конформациях всех тиоамидов заметно больше, чем на атомах азота, и существенно возрастают в депротонированных формах. Это предопределяет участие атомов серы в координировании с ионом металла; другими донорными центрами могут быть как атомы азота, так и вторые атомы серы, если таковые имеются в тиоамиде. Расчеты же свободных энергий комплексов $M(II)$ ($M = Ni, Cu$) с тиоамидами подтвердили большую устойчивость комплексов с N_2S_2 – структурой координационного узла, когда лигандами являются тиокарбогидразид и дитиооксамид; среди комплексов с дитиомалонамидом как лигандом более устойчивыми оказались те, которые имеют S_4 -структуру координационного узла. При этом низкоспиновые плоскостные комплексы никеля(II) ($M_s = 1$) систематически более устойчивы, чем высокоспиновые ($M_s = 3$).

Образование темплатных комплексов в системах Ni(II) (Cu(II))- тиаамид - карбонильное соединение наиболее выгодно тогда, когда функцию лигсонов выполняют тиокарбогидразид и диацетил, а наименее – тогда, когда в качестве карбонильной компоненты выступает ацетон (при любых тиаамидных лигандах). Например, свободные энергии реакций (ΔG_{298} , ккал/моль) тиокарбогидразидных комплексов Cu(II) с карбонильными соединениями с образованием циклов по «нижнему ободу» в случае диацетила (-32.73), формальдегида (-12.87) и ацетона (-5.32). Из ациклических тиаамидов наиболее выгоден как лигсон тиокарбогидразид, затем следуют дитиооксамид и дитиомалонамид (при любых карбонильных лигсонах). Например, свободные энергии реакций (ΔG_{298} , ккал/моль) комплексов диацетила (1 моль) с тиаамидными комплексами Ni (II) ($M_s=3$) таковы: тиокарбогидразид (-30.78), дитиооксамид (-22.91), дитиомалонамид (-3.85). При наличии избытка карбонильного лигсона выгодно образование темплатных



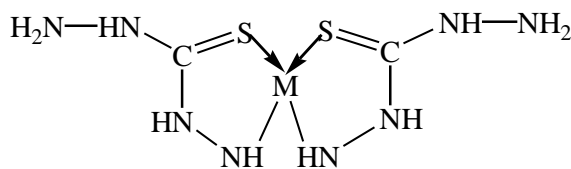
тип Ia

$$G_{298} = -286.556576 \text{ (Ni, } m=1) \\ -286.540009 \text{ (Ni, } m=3) \\ -313.481202 \text{ (Cu)}$$



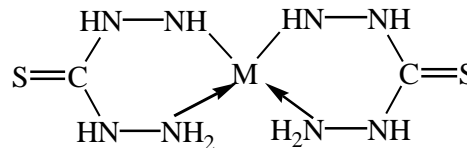
тип Ib

$$G_{298} = -286.525945 \text{ (Ni, } m=1) \\ -286.519312 \text{ (Ni, } m=3) \\ -313.462378 \text{ (Cu)}$$



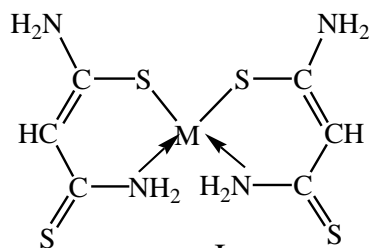
тип II

$$G_{298} = -286.526775 \text{ (Ni, } m=1) \\ -313.453209 \text{ (Cu)}$$



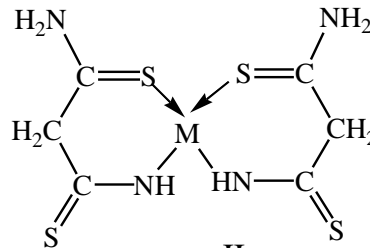
тип III

$$G_{298} = -286.486883 \text{ (Ni, } m=1) \\ -286.481745 \text{ (Ni, } m=3) \\ -313.420608 \text{ (Cu)}$$



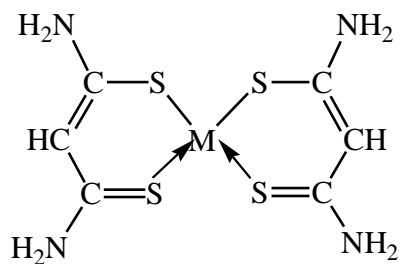
тип I

$$G_{298} = -289.936249 \text{ (Ni, } m=1) \\ -289.914840 \text{ (Ni, } m=3) \\ -316.866325 \text{ (Cu)}$$



тип II

$$G_{298} = -289.939928 \text{ (Ni, } m=1) \\ -289.923061 \text{ (Ni, } m=3) \\ -316.866894 \text{ (Cu)}$$



тип III

$$G_{298} = -289.979967(\text{Ni}, m=1)$$

$$-289.966688(\text{Ni}, m=3)$$

$$-316.905871(\text{Cu})$$

$$M = \text{Ni}, \text{Cu}$$

комплексов разного состава, причем с участием в конденсации как координированных к металлу, так и находящихся в боковой цепи лигандов аминогрупп.

Расчеты показали, что устойчивость темплатных комплексов зависит не только от природы и типа координации лигандов, но и от конформационных характеристик последних. В частности, устойчивость комплексов никеля(II) с любой мультиплетностью и комплексов меди(II) с тиокарбогидразидом и диацетилом (3 моля) повышается при возможности внутримолекулярного Н-комплексобразования в боковых цепях (образовании 6-членных циклов при соответствующей ориентации –N–H и >C=O фрагментов).

Расчеты комплексов в базисе 3z дают значения спиновой плотности на ядрах, находящиеся в разумном согласии с величинами КСТВ в ЭПР-спектрах. Например, для продукта темплатного синтеза в системе Cu(II) – тиокарбогидразид - диацетил в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –**ЖИМ** рассчитанные значения $a_{\text{Cu}}=77$ mT, $a_{\text{N}}=15.8$ mT, тогда как экспериментальные - 89 mT и 16 mT соответственно.

Расчет нескольких катионных комплексов Ni(II) и Cu(II) (КЧ=4), октаэдрических комплексов этих ионов (КЧ=6), а также комплексов Cu(I) подтвердил возможность образования их в ряде случаев в качестве интермедиатов или конечных продуктов темплатного синтеза.

Циклические тиамиды – 4-амино-5-оксо-3-тиооксо-6-фенил-1,2,4-триазин и 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазол, по данным квантовохимических расчетов, способны образовывать темплатные комплексы в реакциях с диацетилом и формальдегидом, хотя с энергетической точки зрения это и менее выгодно, чем в случае комплексов с участием их циклического «родственника» - тиокарбогидразида. Так, свободная энергия реакции (ΔG_{298} , ккал/моль) тиокарбогидразидного комплекса Ni(II) ($M_s=1$) с диацетилом (1 моль) равна (-36.42), тогда как аналогичного комплекса Ni(II) с 4-амино-3-

метил-5-тиооксо-1,2,4-триазолом - лишь (-0.53). Образование же циклическими тиаамидами темплатных комплексов с ацетоном термодинамически невыгодно (значения ΔG_{298} положительны). Эти предсказания находятся в полном согласии с полученными нами экспериментальными данными.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Впервые показано, что в тройных системах Ni(II), (Cu(II)) – тиокарбогидразид – карбонильное соединение (формальдегид, ацетон, диацетил) в этанольных растворах имеют место процессы темплатного синтеза с образованием новых макроциклических соединений. Образующиеся при этом лиганды координируются к иону металла посредством двух атомов азота и двух атомов серы.
2. Установлено, что дитиооксамид и дитиомалонамид в этанольном растворе не взаимодействуют с карбонильными соединениями в присутствии ионов металла (Ni(II), Cu(II)) (за исключением системы Ni(II)– дитиомалонамид– диацетил). В этих условиях образуются соединения состава $M(HL)_2$, где HL - монодепротонированная форма соответствующего тиаамида. При этом в комплексах Cu(II) с дитиомалонамидом реализуется S_4 -координация, а в остальных случаях - N_2S_2 -координация.
3. Впервые изучены процессы темплатного синтеза в $Cu_2[Fe(CN)_6]$ - и $Ni_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матрицах с участием тиокарбогидразида, дитиомалонамида и карбонильного соединения (формальдегида, ацетона, диацетила). Обнаружено, что процесс комплексообразования в данных системах в $Ni_2[Fe(CN)_6]$ -матрице не протекает, тогда как в $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -матрице данный процесс осуществляется при одновременном присутствии иона металла (Cu(II)) и двух лигандов.
4. Обнаружено, что в $Ni_2[Fe(CN)_6]$ - и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ - желатин-иммобилизованных матрицах с участием дитиооксамида и ацетона реализуется процесс темплатного синтеза. Образующийся в этих системах лиганд - 4,4',6'- триметил-2,8-дитио-3,7-диазанонен-6-дитиоамид-1,9 - координируется к иону металла посредством двух атомов серы и двух атомов азота.
5. Установлено, что 4-амино-5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-1,2,4-триазин и 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазол в реакциях темплатного синтеза с участием формальдегида и иона металла (Ni(II), Cu(II)) в этанольных растворах образуют макроциклические координационные соединения с новыми лигандами, которые в отсутствие ионов метал-

лов не образуются. В случае использования в качестве карбонильного соединения ацетона темплатный синтез не реализуется, а происходит образование комплексов 4-амино-3-метил-5-тиооксо-1,2,4-триазола (HL) с ионами Ni(II) и Cu(II) состава ML_2 .

6. Методом теории функционала плотности впервые рассчитана структура синтезированных и модельных комплексов ионов Ni(II) и Cu(II) с тиамидами и карбонильными соединениями. Подтверждена N_2S_2 -координация лигандов вокруг иона металла в «темплатных» комплексах, охарактеризована структура координационных полиэдров, выявлена более высокая устойчивость конформаций с внутримолекулярными водородными связями в лигандах, показана большая термодинамическая выгодность процессов конденсации с участием комплексов тиокарбогидразида и его циклических производных с диацетилом и формальдегидом, нежели с ацетоном. Проанализирована структура нейтральных и катионных комплексов ионов металлов с КЧ= 4 и КЧ= 6 и т.п. Отмечено разумное согласие результатов квантовохимического расчета с экспериментальными данными, позволяющее использовать данный метод расчета в прогностических целях.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A., Vafina L.R. Ni(II)- and Cu(II)-containing heterocyclic compounds with 4,4,6-trimethyl-2,8-dithio-3,7-diazanonen-6-dithioamide-1,9 obtained in gelatin-immobilized matrices in the template synthesis process // *Heterocyclic Communications*, 2000. – V. 6, № 4. – P. 357-362.
2. Mikhailov O.V., Shumilova T.A., Kazymova M.A. Copper(II) heterocyclic compounds with 4,5-dimethyl-2,3,6,7-tetraazaoctadien-3,5-dithiohydrazine-1,8 and 3,10-dithio-6,7,13,14-tetramethyl-1,2,4,8,9,11,12-octazacyclotetradekatetraen-1,5,7,12 obtained in gelatin-immobilized matrix as a result of template synthesis // *Heterocyclic Communications*, 2003. – V. 9, № 1. – P. 61-64.
3. Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A., Solovieva S.E., Mannafov T.G. Soft template synthesis of macrocyclic copper(II) chelates with 3,9-dithio-4,8-diaza-6-oxaundekandithioamide-1,11 in a $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -gelatin-immobilized matrix // *Transition Metal Chemistry*, 2003. – V. 28, № 5. – P. 592-594.
4. Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A., Solovieva S.E. Mild template synthesis of a copper(II)-containing macrocyclic compound with 4,4,6-trimethyl-2,3,7,8-tetraazanonen-6-dithioamide-1,9 in a gelatin-immobilized matrix // *Transition Metal Chemistry*, 2003. – V. 28, № 6. – P. 665-667.

5. Шумилова Т.А., Казымова М.А. Комплексообразующая способность тиокарбогидразида с металлами Ni(II), Co(II), Cu(II) в присутствии формальдегида, ацетона, диацетила и ацетилацетона // Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2001. С. 146.
6. Шумилова Т.А., Казымова М.А., Маннафов Т.Г. Изучение процессов комплексообразования в системах ион металла (Ni(II), Cu(II)) – тиокарбогидразид – диацетил и ион металла (Ni(II), Cu(II)) – дитиооксамид – диацетил методом ИК-спектроскопии // Тезисы докладов II научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века». Казань, 2001. С. 103.
7. Шумилова Т.А., Екатеринина Г.Г., Казымова М.А., Маннафов Т.Г. Исследование комплексообразующей способности тиокарбогидразида с металлами (Cu(II), Ni(II), Co(II)) в присутствии карбонильного соединения // Тезисы докладов IV научно-практической конференции молодых ученых и специалистов Республики Татарстан. Казань, 2001. С. 62.
8. Шумилова Т.А., Казымова М.А., Михайлов О.В., Чмутова Г.А. Исследование комплексообразующей способности тиокарбогидразида с металлами (Cu(II), Ni(II), Co(II)) с участием карбонильного соединения // Тезисы докладов V молодежной научной школы-конференции по органической химии. Екатеринбург, 2002. С. 500.
9. Шумилова Т.А., Казымова М.А., Михайлов О.В., Чмутова Г.А., Маннафов Т.Г. Процесс комплексообразования N,S-содержащих лигандов с ионом меди(II) с участием карбонильных соединений в растворе и на желатин-иммобилизованных матрицах // Тезисы докладов 4-ого Международного Симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV). Санкт-Петербург, 2002. С. 329.
10. Шумилова Т.А., Чмутова Г.А., Казымова М.А., Маннафов Т.Г., Михайлов О.В. Процессы комплексообразования в системах ион M(II) (M=Co, Ni, Cu) – 4-амино-3-тиооксо-6-фенил-1,2,4-триазин-5-тион – формальдегид // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев, 2003. С. 424.
11. Шумилова Т.А., Михайлов О.В., Чмутова Г.А., Казымова М.А., Маннафов Т.Г. Комплексообразующая способность 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола с Co(II), Ni(II), Cu(II) в присутствии формальдегида и ацетона // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев, 2003. С. 425.